

# 双电极碳钢体系在薄液膜初期干燥过程中的阻抗谱演化规律

李胜昔,董俊华\*,韩恩厚,柯伟

中国科学院金属研究所,材料环境腐蚀试验研究中心,沈阳 110016

**摘要:**采用电子天平和交流阻抗法在湿干变化环境中原位监测了碳钢双电极体系电化学阻抗谱,并研究了其大气腐蚀初期阻抗谱的演化规律.结果表明,薄液膜较厚时,可以利用简单的传输线模型对电化学阻抗谱进行最小二乘法拟合.薄液膜减薄至 128  $\mu\text{m}$  以下时,阻抗谱出现 Warburg 阻抗.当电极表面的薄液膜减薄至不连续时,在腐蚀初期表面没有腐蚀产物的条件下,两电极间的溶液电阻急剧增大,干燥后变为两电极间填充的绝缘材料的电阻.

**关键词:**交流阻抗;碳钢;干湿交替环境;薄液膜;传输线模型

**中图分类号:**TG172.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)03-0167-04

## EVOLVEMENT OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTRA OF A BI-ELECTRODE CELL FOR CARBON STEEL IN THE INITIAL STAGE OF WET/DRY PROCESS

LI Sheng-xi, DONG Jun-hua, HAN En-hou, KE Wei

*Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016*

**Abstract:** In-situ monitoring the electrochemical impedance spectra of a two carbon electrode system under wet/dry cyclic condition was carried out by means of an electronic balance and electrochemical impedance technique. The evolution of impedance spectra of carbon steel in the initial stage of atmospheric corrosion was investigated. The results showed that when the electrolyte film was thick, the simple transmission line model could be used to carry out the nonlinear least squares (CNLS) fits; while the thickness of electrolyte film became thinner than 128  $\mu\text{m}$ . Warburg impedance appeared in the impedance spectra. When the distribution of surface electrolyte film became discontinuous and there wasn't any rust in the initial stage, the solution resistance between the two electrodes increased significantly, and became the resistance of the dielectric material between the two electrodes.

**Keywords:** electrochemical impedance spectroscopy (EIS); carbon steel; wet/dry cyclic condition; thin electrolyte film; transmission line (TML) model

钢铁的大气腐蚀是一种发生在薄电解质液膜下的电化学过程.其腐蚀行为除了与钢铁材料自身的性质有关外,还与电解质液膜种类以及在干湿交替过程中的厚度变化有关,电解质的液膜厚度主要由环境的温度和湿度等因素决定.由于实验技术手段的限制以及锈层的影响,钢铁材料在薄液膜下的电化学腐蚀监测和检测至今仍是困扰腐蚀工作者的难

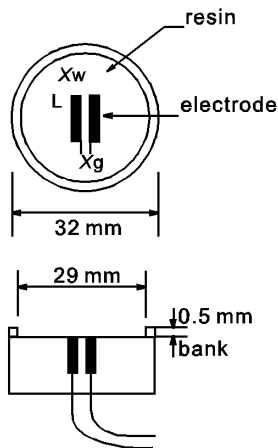
题.一些学者<sup>[1-4]</sup>利用三电极体系测量了处于薄液膜下的金属的极化曲线和电化学阻抗谱.但由于所使用参比电极与研究电极之间的距离很大,在液膜很薄时因溶液电阻产生的测量误差较大. Nishikata 等人<sup>[5-13]</sup>利用镶嵌在环氧树脂中的大小相同的两金属薄片组成间隔在 10  $\mu\text{m}$  左右的两电极体系,在恒定了薄液膜厚度并有效地减小了两电极之间的电压降的情况下测量了 304 不锈钢等钝性电极体系的电化学阻抗谱,在仅考虑电荷转移控制腐蚀步骤的条件下采用传输线模型<sup>[5,7]</sup>进行阻抗数据拟合,取得了较为理想的结果.然而,薄液膜的挥发减薄可能会引起表面腐蚀由电荷转移控制转为扩散控制.又因为与不锈钢等钝化电极体系不同,锈层是碳钢和低合金钢等活性电极体系发生大气腐蚀的必然产物,因此,即使是形成极少的铁锈,也一定会导致表面薄液膜

收稿日期:2006-04-03 初稿;2006-07-10 修改稿

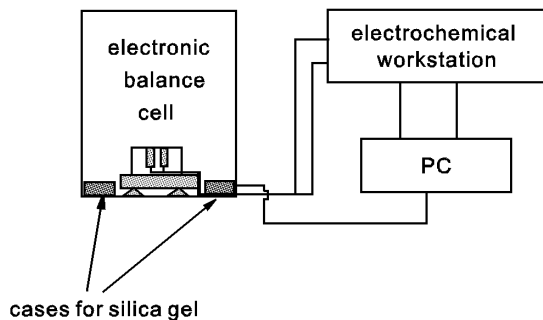
基金项目:国家重大基础研究发展规划(973)(2004CB619101)和国家自然科学基金重大项目(50499336)资助

作者简介:李胜昔(1981-),男,硕士研究生,研究方向为大气腐蚀的电化学

Tel:024-23915912 E-mail:jhdong@imr.ac.cn



**Fig. 1** Schematic diagram of electrochemical cell for EIS study under a thin electrolyte film: (a) top view and (b) transverse cross-sectional view  
 $L = 10 \text{ mm}$ ,  $X_w = 0.5 \text{ mm}$ ,  $X_g = 0.1 \text{ mm}$



**Fig. 2** Schematic diagram of experimental setup for EIS tests

的结构变化.在这两种情况下,Nishikata 等人所采用的传输线模型的使用可能受到限制或完全不适用.本文通过利用电子天平监测碳钢电极表面薄液膜挥发过程中的质量变化来估算液膜厚度的动态变化,依时测量电极表面薄液膜挥发过程中电化学阻抗谱的变化,考察了传输线模型对低碳钢在薄液膜下腐蚀的适用条件,讨论了因电解质液膜减薄对低碳钢大气腐蚀初期行为的影响.

## 1 实验方法

实验材料为 Q235 型低碳钢,由莱芜钢铁集团提供.化学成分为 (mass%): 0.21C, 0.21Si, 0.58Mn, 0.036S, 0.017P, 0.02Cu, 余量 Fe.

研究体系为 Nishikata 等人所采用的两电极体系,几何形状如图 1 所示.实验前,用水磨砂纸将电极的工作面打磨到 2000<sup>#</sup>,再依次用丙酮和蒸馏水清洗.然后,在样品四周粘上 0.5 mm 厚的聚脂环以将电解质溶液保持在槽内.图 2 为实验装置简图.电子天平样品室内的干燥硅胶用于保持有湿度恒定的干燥环境,以利于探头表面电解质溶液的挥发.阻抗测量时同步测量探头因薄液膜挥发而造成的质量变化,据此计算出薄液膜的动态厚度.为了减小因探头连接导线的张力对天平称量造成影响,整个测量过程中都将样品称量室内

的导线维持在相同的松弛状态,并保持形状不变.

第一次湿干交替时,用溶液进样器在试样上滴加 330  $\mu\text{l}$  0.05 mol/L NaCl 溶液,获得初始厚度为 0.5 mm 的液膜.一旦天平稳定,立即开始阻抗测量,每次测量结束后,间歇 15 min,开始下一次测量,至样品表面完全干燥为止共进行 12 次.阻抗测量采用 EG&G 公司的 M273A 恒电位仪和 5210E 锁相放大器.频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz,交流激励信号幅值为 10 mV.实验温度为室温(25 $^{\circ}\text{C}$ ).

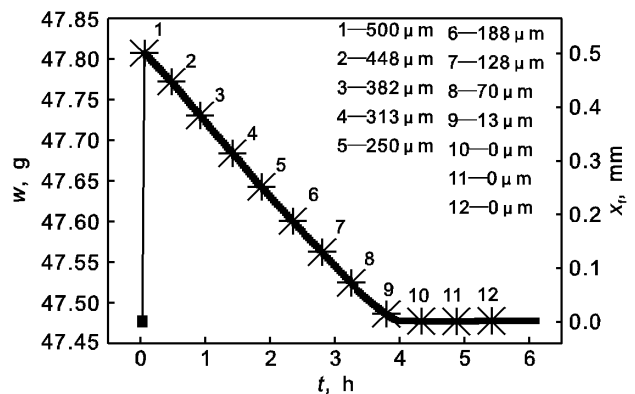
## 2 结果与讨论

### 2.1 液膜厚度的监测结果

图 3 为实验测得的液膜挥发过程中试样质量变化和依此推算出的液膜厚度.图中,在将电解液滴加在试样表面之前,对应于时间为 0 时的质量为探头的净质量.点 1 对应于将 0.05 mol/L NaCl 溶液 330  $\mu\text{l}$  滴加在试样表面形成液膜后的质量.点 2 至 12 代表挥发过程中的即时剩余质量.每次 EIS 测量的时间与对应的液膜起点厚度在图中用星号标出.图形显示,液膜的依时减薄近似呈线性规律,表明干燥硅胶对恒定天平样品室的相对湿度有作用,测量环境的湿度基本稳定.依据滴加电解液的体积(330  $\mu\text{l}$ )以及测量过程中所称量的试样表面薄液膜初始质量(0.3300 g)与终了时挥发掉的溶液质量(0.3291 g)的结果对比,可以确定通过控制电子天平样品室的相对湿度并监测液膜质量变化是可行的.

### 2.2 薄液膜下碳钢的腐蚀行为

**2.2.1 传输线模型的理论分析** 传统意义上的等效电路是由集中参数的电路元件组成的,利用这种等效电路可以方便快捷地处理阻抗数据.然而,对处于薄液膜下的两电极的腐蚀,两电极之间不同距离处的腐蚀参数是不同的,在这种情况下,集中参数的等效电路元件就不能够代表整个电极表面的信息.传输线模型考虑在金属发生腐蚀时表面电流有两个流向,即平行和垂直于电极表面方向的两种电流,因此它十分适用于两电极体系.利用传输线模型可以从电极的微小区域出发,通过建立微分电流方程,导出电极表面薄液膜下电化学阻抗的数学表达式.图 4 为传输线模型的等效电路图,其中  $Z^*$  为金属-溶液界面单位长度的阻抗; $R_p^*$  为单位长度的极化电阻; $C_d^*$  为单位长度的双电层电容; $R_s^*$  为单位长度的溶液电阻; $R_g^*$  为两电极之间的电阻.



**Fig. 3** Thickness of electrolyte film derived from mass change of test specimen

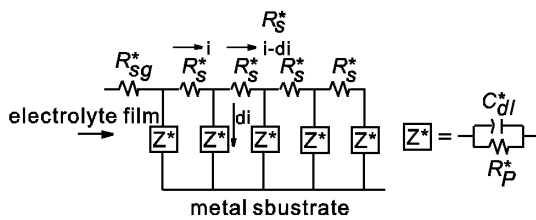


Fig. 4 Equivalent circuit for a metal covered with a thin electrolyte layer

在无穷小区域内有如下微分方程式:

$$-dE = IR_s^* dx \quad (1)$$

$$-E = dI(Z/dx) \quad (2)$$

联立(1)和(2)可得:

$$(d^2I/dx^2) - (R_s^*/Z^*)I = 0 \quad (3)$$

解方程式(3)可得:

$$E = E_0 \cosh \gamma x - I_0 Z_w^* \sinh \gamma x \quad (4)$$

$$I = I_0 \cosh \gamma x - (E_0 - Z_w^*) \sinh \gamma x \quad (5)$$

其中  $\gamma = (R_s^*/Z^*)^{1/2}$ ,  $Z_w^* = L^{-1}(R_s^*/Z^*)^{1/2}$ , 当  $x = 0$ ,  $E = E_0$ ,  $I = I_0$ , 当  $x = X_w$ ,  $I = 0$ . 所以有

$$E_0 = I_0 Z_w^* \coth \gamma X_w \quad (6)$$

联立(5)和(6)得:

$$I = I_0 (\cosh \gamma x - \coth \gamma X_w \sinh \gamma x) \quad (7)$$

传输线模型电路的阻抗为:

$$Z_{tm}^* = E_0/I_0 = Z_w^* \coth \gamma X_w \quad (8)$$

设两电极之间溶液的阻抗为  $R_{sg}^*$ , 则总阻抗为:

$$Z_t^* = Z_{tm}^* + R_{sg}^* \quad (9)$$

对长度为  $L$  宽为  $X_w$  的电极, 其阻抗为:

$$Z_t = Z_t^*/L = (Z_{tm}^* + R_{sg}^*)/L = Z_{tm} + R_{sg} \quad (10)$$

其中  $R_{sg} = \rho X_g/X_t L$ , 所以单个电极的阻抗为:

$$Z_t = Z_w^* \coth(\gamma X_w) + R_{sg}^* 2 \quad (11)$$

在最简单的情况下, 表面阻抗  $Z^*$  由极化电阻和双电层电容并联所得<sup>[5]</sup> (如图4示). 所以有:

$$Z^* = R_p^* / \{1 + (j\omega C_{dl}^* R_p^*)^\alpha\} \quad (12)$$

用式(11)和(12)可以拟合阻抗数据, 此工作可以通过商用软件 ZSimpWin 中的 RX 模型来实现.

**2.2.2 液膜初次挥发过程中的电化学阻抗谱演化** 图5所示为液膜初次湿干挥发过程中前六次测量的 Nyquist 图. 由图可知, 随着薄液膜的挥发减薄, 阻抗谱单个半圆弧依次退化, 逐渐收缩为较短的弧线. 两电极之间的溶液电阻  $R_{sg}^*$  一方面随电解质的浓缩而降低, 同时又因液膜的减薄而增大.

利用传输线模型拟合的第一次由湿到干挥发过程的前六次阻抗测量结果如表1所示. 由表可知, 在前三次 EIS 测量中, 单位长度的极化电阻  $R_p^*$  和溶液电阻  $R_s^*$  均随着液膜的减薄而缓慢减小. 从第四到第六次 EIS 测量中, 单位长度的极化电阻  $R_p^*$  大幅度减小至  $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  左右. 而单位长度的溶液电阻  $R_s^*$  却急剧减小至可以忽略的程度. 对于两电极间的溶液电阻  $R_{sg}^*$ , 拟合数值的变化幅度较小. 这是因为, 它一方面随电解质溶液的浓缩而降低, 同时又因液膜的减薄而增大. 二者的综合作用导致  $R_{sg}^*$  的变化幅度不大. 这些结果符

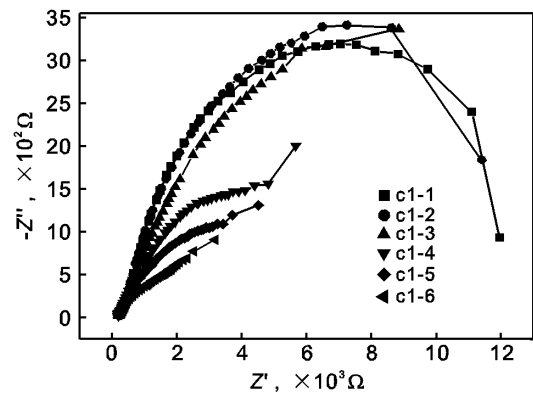


Fig. 5 Experimental Nyquist diagrams of carbon steel in wet condition of the first wet-dry cycle (the caption c1-1 means the first EIS measurement in the first wet-dry cycle, all the captions used in this paper are presented in the same way)

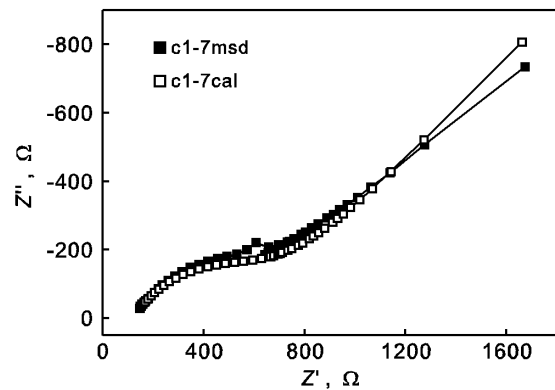


Fig. 6 Experimental Nyquist diagram of carbon steel for the seventh measurement in the first wet-dry cycle

Table 1 Fitted results of EIS data of carbon steel the first cycle in the wet condition

	$R_{sg}^*$ $\Omega$	$R_p^*$ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$	$C_{dl}^*$ $\mu\text{F}/\text{cm}$	$R_s^*$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$\alpha$
c1-1	163.4	11.49	100	533.5	0.6478
c1-2	175.2	11.24	103	365.5	0.6418
c1-3	160.6	10.94	206	197.2	0.5365
c1-4	175.8	7.35	162	$3.13 \times 10^{-10}$	0.4863
c1-5	151.9	4.92	106	$1.13 \times 10^{-11}$	0.4351
c1-6	119.6	4.78	658	$9.21 \times 10^{-7}$	0.2943

合离子导电理论, 说明拟合的结果是可信的. 因此可以推断, 在溶液的浓缩过程中, 腐蚀速度逐渐增大, 表面溶液电阻逐渐减小.

图6所示为薄液膜在低碳钢表面挥发过程中第七次阻抗测量结果. 它显示液膜减薄至  $128 \text{ m}$  以下时电化学阻抗谱出现了由半无限扩散控制过程引起的 Warburg 阻抗, 说明这时氧的扩散还原是碳钢腐蚀速度的控制步骤. 此时如图4所示的简化传输线模型不能用于拟合第七次测量以后的结果,

Table 2 Fitted results of EIS data in Fig. 8 using equivalent circuit (RC)

	c1 - 8	c1 - 9	c1 - 10	c1 - 11	c1 - 12	bare
$R, \Omega$	6.713E5	1.399E6	1.497E7	3.238E7	8.259E7	7.032E8
$C, F$	3.864E - 11	4.351E - 11	3.624E - 11	3.525E - 11	3.662E - 11	3.174E - 11

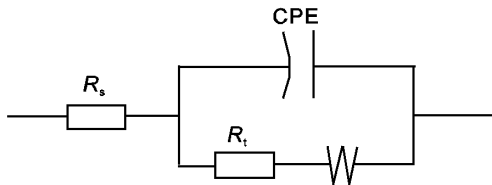


Fig. 7 Equivalent circuit used to fit the EIS data of the seventh measurement in the first wet-dry cycle

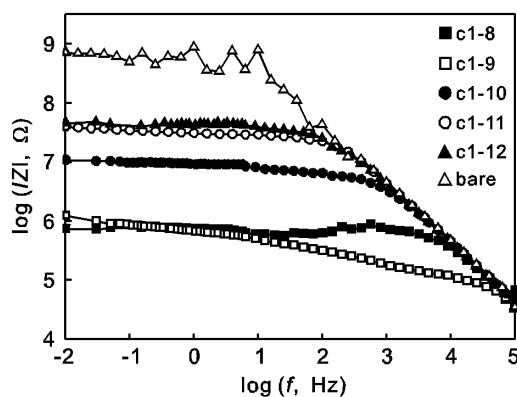


Fig. 8 Experimental Bode diagrams of carbon steel in bare condition and in dry condition of the first wet-dry cycle

适用的等效电路如图 7 所示,采用最小二乘法拟合的参数结果列于图 6 中。结果显示,此时的电荷转移电阻仅有  $582 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 远远小于前面的拟合数值。这表明此时的腐蚀速度将大幅度提高。

图 8 是薄液膜在低碳钢表面挥发过程中第八次以后的阻抗测量结果,使用 Bode 图来表示总阻抗谱的变化。由于此时液膜处于很薄的半湿半干直至全干的溶液介质不连续状态,两电极之间的电阻  $R_{sg}$  代表电极之间少量锈层和溶液的阻值,它因液膜减薄而急剧增大。同时,电解质溶液的浓缩将造成电极表面的溶液电阻与极化阻抗的减小,溶液电阻甚至可以忽略不计。在表面腐蚀产物极少的情况下,完全干燥后的电阻  $R_{sg}$  应相当于两电极间填充的绝缘树脂的阻值,系统的阻抗相当于电阻  $R_{sg}$  与两极板间的电容并联在一起时的总阻抗。对于未被电解质溶液浸润的裸电极表面,两电极间的电阻值高达  $700 M\Omega$ , 比完全干燥后的电极表面大一个数量级。这是由于薄液膜的水分完全挥发后,在绝缘两电极的隔膜表面残留的少量氯化钠以及腐蚀产物降低了两电极间的电阻造成的。表 2 列出了电极表面接近干燥状态时电阻和电容的拟合数据,拟合结果与以上设想的电阻  $R_{sg}$  的变化是一致的。

### 3 结论

1. 薄液膜较厚时,可以利用简单的传输线模型对电化学

阻抗谱进行最小二乘法拟合。结果表明,单位长度的极化电阻  $R_p^*$  和溶液电阻  $R_s^*$  均随电解质薄液膜的减薄和浓缩而减小。

2. 薄液膜减薄至  $128 \text{ m}$  以下时,阻抗谱出现 Warburg 阻抗,表明腐蚀由电荷传递控制转化为扩散控制,此时电化学生极化电阻极小。

3. 当电极表面的薄液膜减薄至不连续时,在腐蚀初期表面没有腐蚀产物的条件下,两电极间的电阻急剧增大,完全干燥后变为两电极间填充的绝缘材料的电阻。

### 参考文献:

- [1] S H Zhang, S B Lyon. The electrochemistry of iron, zinc and copper in thin layer electrolytes[J]. Corrosion Science, 1993, (1-4): 713.
- [2] S H Zhang, S B Lyon. Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers (I) - Anodic polarisation[J]. Corrosion Science, 1994(8): 1289.
- [3] J H Wang, F I Wei, H C Shih. Electrochemical studies of the corrosion behavior of carbon steel and weathering steels in alternating wet/dry environments with sulfur dioxide gass[J]. Corrosion, 1996(8): 600.
- [4] J H Wang, F I Wei, H C Shih. Modeling of atmospheric corrosion behavior of weathering steel in sulfur dioxide polluted atmosphere[J]. Corrosion, 1996(8): 900.
- [5] A Nishikata, Y Ichihara, T Tsuru. An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study[J]. Corrosion Science, 1995(6): 897.
- [6] A Nishikata, Y Yamashita, H Katayama, et al. An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition[J]. Corrosion Science, 1995(12): 2059.
- [7] A Nishikata, Y Ichihara, T Tsuru. Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer[J]. Electrochimica Acta., 1996(7/8): 1057.
- [8] A Nishikata, Y Ichihara, Y Hayashi, et al. Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron[J]. J. Electrochem. Soc., 1997(4): 1244.
- [9] R P Vera Cruz, A Nishikata, T Tsuru. AC impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment[J]. Corrosion Science, 1996(8): 1397.
- [10] R P Vera Cruz, A Nishikata, T Tsuru. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments[J]. Corrosion Science, 1998(1): 125.
- [11] G. A. El-Mahdy, A Nishikata, T Tsuru. Electrochemical monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry condition[J]. Corrosion Science, 2000(1): 183.
- [12] G A El-Mahdy, A Nishikata, T Tsuru. AC impedance study on corrosion of 55% Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers[J]. Corrosion Science, 2000(9): 1509.
- [13] A P Yadav, A Nishikata, T Tsuru. Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of time of wetness[J]. Corrosion Science, 2004(2): 169.